

# 钴掺杂氧化铜/可见光协同活化 PMS 降解 罗丹明 B 及其机理研究

兰青<sup>1,2</sup>, 孙盛睿<sup>1</sup>, 吴萍<sup>1</sup>, 杨庆峰<sup>3</sup>, 刘阳桥<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院 上海高等研究院, 上海 201210)

**摘要:** 元素掺杂是提升催化剂性能的重要方法。研究采用快速沉淀法制备了钴掺杂氧化铜(Co-doped CuO)纳米催化材料, 在可见光条件下, 20 min 内其活化的过氧硫酸氢钾复合盐(PMS)对罗丹明 B 染料的降解率达到 96%以上, 远优于同等条件制备的 CuO。本研究还考察了溶液 pH、染料初始浓度、催化剂用量等对降解效率影响。钴掺杂后氧化铜纳米颗粒由三维针梭状结构转变为近二维薄带状结构。同时钴掺杂提高了 CuO 的平带电位进而提升了电荷转移效率。XPS 及 EPR 结果表明钴掺杂能够提高 CuO 的氧空位含量进而提升催化活性。捕获剂实验结果表明反应过程中的主要活性物种为空穴( $h^+_{VB}$ ), 且羟基自由基( $\bullet OH$ )、单线态氧( $^1O_2$ )、超氧自由基( $\bullet O_2^-$ )、硫酸根自由基( $SO_4^{\bullet -}$ )也参与了降解反应。最后, 本文初步阐明了 Co-doped CuO 协同可见光活化 PMS 降解有机污染物的反应机理。

**关键词:** 染料降解; 钴掺杂; 过氧硫酸氢钾复合盐(PMS); CuO

中图分类号: TQ034 文献标志码: A

## Co-doped CuO/Visible Light Synergistic Activation of PMS for Degradation of Rhodamine B and Its Mechanism

LAN Qing<sup>1,2</sup>, SUN Shengrui<sup>1</sup>, WU Ping<sup>1</sup>, YANG Qingfeng<sup>3</sup>, LIU Yangqiao<sup>1</sup>

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210, China)

**Abstract:** Elemental doping is an important method for improving the efficiency of catalysts. In this study, cobalt-doped CuO catalysts were prepared using a rapid precipitation method for the effective degradation of organic pollutants by photo-assisted activation of potassium peroxydisulfate (PMS). The Co-doped CuO catalyst demonstrated degradation efficiency as high as 96% within 20 min reaction under visible light conditions, which is much higher than that of the undoped CuO. Cobalt doping transformed copper oxide nanoparticles from a three-dimensional needle-shape structure to a near-two-dimensional thin ribbon-like structure. Cobalt doping increases the flat-band potential of CuO and thus enhances the charge transfer efficiency. Furthermore, the effects of solution pH, initial dye concentration and catalyst dosage on the degradation efficiency were also investigated. XPS and EPR results show that cobalt doping can increase the oxygen vacancy content in CuO and thus improves the activation properties. The result of the trapping agent

收稿日期: 2021-02-08; 收到修改稿日期: 2021-03-15; 网络出版日期: 2021-03-15

基金项目: 国家自然科学基金(51878647, 61574148)

National Natural Science Foundation of China (51878647, 61574148)

作者简介: 兰青(1996-), 男, 硕士研究生. E-mail: lanqing@student.sic.ac.cn

LAN Qing(1996-), male, Master candidate. E-mail: lanqing@student.sic.ac.cn

通信作者: 刘阳桥, 研究员. E-mail: yqliu@mail.sic.ac.cn; 杨庆峰, 研究员. E-mail: yangqf@sari.ac.cn

LIU Yangqiao, professor. E-mail: yqliu@mail.sic.ac.cn; YANG Qingfeng, professor. E-mail: yangqf@sari.ac.cn

experiments indicates that main active species in the reaction are holes, while hydroxyl radicals, singlet oxygen, superoxide radicals and sulfate radicals are also involved. Finally, the reaction mechanism for the photo-assisted Co-doped CuO activated PMS degradation of RhB are generally proposed.

**Key words:** dye degradation; cobalt doping; potassium peroxydisulfate; CuO

高级氧化技术(AOP)具有反应速度快、降解彻底、适用范围广的优点,是处理废水的重要技术。然而基于羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )的传统 AOP 技术抗干扰能力差、对使用环境要求苛刻、实际应用受到限制。与此同时,基于硫酸根自由基( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ )的新型 AOP 技术因降解效果稳定、pH 适用范围广而成为研究重点<sup>[1-2]</sup>。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 通过光照、超声、固相催化等方式活化过氧硫酸氢钾复合盐(PMS)而产生。光照操作简单、活化效率高、应用潜力大,但  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  仅能在紫外光辐射下产生,而占太阳能辐射总能量 50% 的可见光难以直接用于 PMS 的活化。过渡金属氧化物催化是活化 PMS 的另一重要手段。其中催化剂表面的低价态金属原子作为活性位点可将电子转移给 PMS 形成  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ <sup>[3]</sup>。在实际应用中,失去电子的活性位点难以再次获得电子恢复活性,易造成催化剂失活而影响催化剂的长期稳定性。

针对上述问题,研究者提出了光辅助催化剂协同活化技术,其主要原理是在半导体催化剂活化 PMS 过程中引入可见光,半导体吸收可见光发生电子跃迁,产生的光生电子用于 PMS 生成硫酸根自由基<sup>[4]</sup>。目前已发现可用于该协同催化的催化剂主要有钴、铁、锰、铋的金属氧化物。Pham 等<sup>[5]</sup>发现将  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  与聚氯乙烯复合可以促进光生电子与空穴的分离,PMS 的活化效率更高。由此可见改善载流子的分离对于该协同技术具有显著意义。氧化铜是一种价格低廉、获取容易、生物相容性好的材料。纳米氧化铜的带隙较窄,能在可见光照射下产生光生电子和空穴,但因其载流子的复合率较高,限制了其在该协同技术中的应用。当前,促进光生电子与空穴分离的主要手段有负载贵金属助催化剂、金属离子掺杂、窄带隙物质表面改性及有机物复合等<sup>[6-10]</sup>。其中金属离子掺杂可通过改变催化剂电子结构、增加活性位点实现载流子的高效分离和快速迁移<sup>[11-12]</sup>。

钴离子及其金属氧化物相较其他材料具有极强的活化 PMS 的能力,有研究发现  $\text{Co}_3\text{O}_4$  与其他材料复合可以进一步提升催化性能<sup>[13]</sup>。Chen 等<sup>[14]</sup>将  $\text{CuO}/\text{Co}_3\text{O}_4$  复合并负载于  $\text{MnO}_2$  表面,制备的催化剂具有较强的活化 PMS 降解苯酚能力。但钴离子掺杂是否影响氧化铜对 PMS 的光活化性能及其影响机制却鲜有报道。

本工作采用快速沉淀法制备了钴掺杂氧化铜催化材料,以罗丹明 B(RhB)染料作为模拟有机污染物进行催化剂协同可见光辅助活化 PMS 降解实验以评估其活化性能,结合实验结果及相关表征手段比较了钴掺杂前后氧化铜催化材料物化性能的改变,并在此基础上初步探究了相关反应机理,以期为氧化铜基材料在协同催化技术中的应用提供科学依据。

## 1 实验方法

### 1.1 试剂

实验所用药品均为分析纯,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、NaOH、柠檬酸钠、无水均购买自国药集团,过氧硫酸氢钾复合盐(PMS)购买自上海阿拉丁。乙二胺四乙酸(EDTA)、叔丁醇(TBA)、对苯醌(BQ)、叠氮化钠( $\text{NaN}_3$ )、乙醇(EtOH)购买自泰坦科技。

### 1.2 材料制备

**纳米氧化铜制备** 0.05 mol  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  溶于 250 mL 去离子水,待完全溶解后置于油浴锅中搅拌,升温至 80 °C 后快速倒入 50 mL 溶解有 0.075 mol NaOH 的溶液,反应 10 min 后快速倒入 2 mL 浓度为 0.12 g/mL 的柠檬酸钠溶液,继续反应 10 min 后升温至 100 °C 并维持 10 min 至反应结束。将反应液真空抽滤,水洗、醇洗后将其置入 60 °C 烘箱干燥 12 h,制得 CuO 粉末,记为 CuO-S。

**钴掺杂纳米氧化铜制备** 制备工艺与 CuO-S 基本相似,但在加入  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  的同时以 Cu:Co 原子比 25:1 的比例加入  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,所得材料记为 Co-doped CuO。

### 1.3 材料表征

采用 X 射线衍射分析仪(XRD, Bruker advance D8, Germany)分析样品的物相,场发射扫描电镜(SEM)(FESEM, Magellan 400)观察材料的微观形貌;利用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo ESC ALAB 250xi)分析材料表面元素价态分布。采用紫外-可见光漫反射光谱仪(UV-DRS)(岛津 UV-3600Plus)测试催化剂的光学特性。采用电磁顺磁共振谱(EPR)验证氧空位的存在。

在配有标准三电极的电化学工作站(EIS, Solar-

tron Analytical 1470E Cell Test System)上测试电化学阻抗谱, 外加电压为开路电压, 振幅 10 mV, 测试频率  $10^5 \sim 0.1$  Hz。将 16 mg 待测催化剂、2 mg 炭黑、2 mg PVDF 和 0.5 mL NMP 配制成悬浮液, 取 20  $\mu$ L 涂覆在导电玻璃表面并将其作为工作电极, Ag/AgCl 电极和铂电极分别作为参比电极和对电极, 电解液选用 0.1 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液。莫特肖特基测试频率为 1000 Hz。光电流及阻抗谱测试中采用 10W LED 灯模拟光照。

#### 1.4 催化实验及机理研究

在光催化反应器中进行催化剂协同可见光活化 PMS 降解 RhB 染料实验, 光源为 300 W 氙灯并使用滤光片滤除紫外光。将 10 mg 催化剂分散于 25 mL RhB(25 mg/L)溶液中, 随后暗态吸附 30 min 以达到吸附平衡。滴加一定量的 PMS 溶液并用 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH $\sim$ 7, 同时开启光源开始反应。反应开始后每隔特定时间抽取 1.5 mL 反应液, 加入猝灭剂亚硝酸钠后使用 0.22  $\mu$ m 的针头过滤器过滤。过滤后的水样迅速移至紫外可见分光光度计(INETA 752N), 在波长 532.5 nm 条件下测量溶液的吸光度。

在染料降解实验的基础上, 添加对应的自由基捕获剂进行捕获剂实验, 其中 EDTA 作为空穴( $h^+_{VB}$ )捕获剂,  $\text{NaN}_3$  作为  $^1\text{O}_2$  捕获剂, EtOH 用于捕获  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , TBA 作为  $\cdot\text{OH}$  捕获剂, BQ 作为  $\cdot\text{O}_2^-$  捕获剂<sup>[15]</sup>。

## 2 结果与讨论

样品的 XRD 图谱如图 1 所示, CuO-S 和 Co-doped CuO 主要衍射峰强度与氧化铜标准卡片 JCPDF80-1916 一致, 均属于单斜晶系, 且未出现其他物相峰位, 表明产物未引入杂质。同时 Co-doped CuO 所有峰位向右偏移, 应该是钴掺杂引起的 CuO 晶格畸变。

样品的 SEM 照片如图 2 所示, CuO-S 呈针梭状,

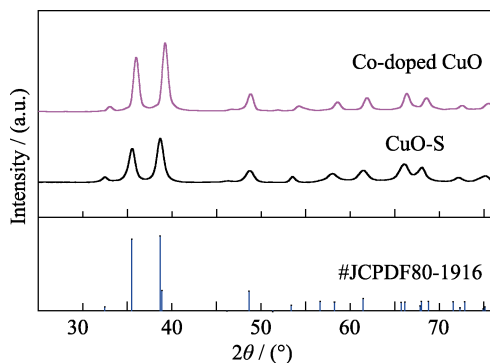


图 1 Co-doped CuO 和 CuO-S 的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of CuO-S and Co-doped CuO

长度为 200~300 nm。钴掺杂后, CuO 微观形貌由三维针梭状(图 2(a))变化为近二维的长薄带状(图 2(b)), 长度为 500~750 nm, 这有利于其表面暴露更多活性位点进而提升催化性能。

由图 3 的降解曲线可见, 单纯 Co-doped CuO 的可见光催化效果十分有限, 去除暗态吸附影响的光催化降解效率低于 10%。另外, 在可见光照射且仅有 PMS 的情况下, RhB 浓度只是在初始几分钟内产生轻度下降, 之后则几乎不会继续降解。与上述情况相比, 催化剂/PMS/可见光协同反应则展示出非常好的降解效果, 尤其是 Co-doped CuO, 催化效率 (20 min 达到 96%)比 CuO-S(80%)显著提升。

本研究考察了催化剂用量、染料初始浓度、溶液 pH 对 Co-doped CuO 活化 PMS 降解 RhB 效率的影响。图 4 实验结果表明, 增大催化剂用量可以增加活性位点, 从而提升催化效率。随着染料浓度的增大, 降解效率逐渐降低。Co-doped CuO 能在 pH 6~9 范围内保持较高的催化性能, 而当 pH 升至 10 时, 降解效率明显下降, 这可能是由于溶液 pH 的变化影响催化剂表面的电位以及 PMS 基团的分布, 进而影响活化 PMS 性能造成的<sup>[16]</sup>。循环实验结果表明 Co-doped CuO 活化 PMS 降解 RhB 的性能稳定, 4 次循环后降解效率依旧能维持在 90%以上。

为了进一步探索催化剂的反应机理, 对材料的

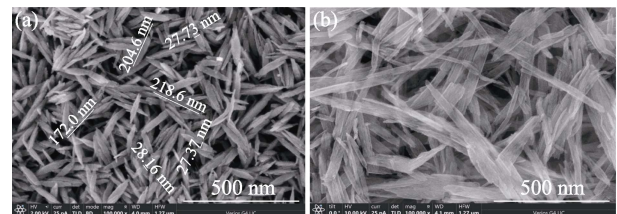


图 2 CuO-S(a)和 Co-doped CuO(b)的 SEM 照片  
Fig. 2 SEM images of CuO-S (a) and Co-doped CuO (b) catalysts

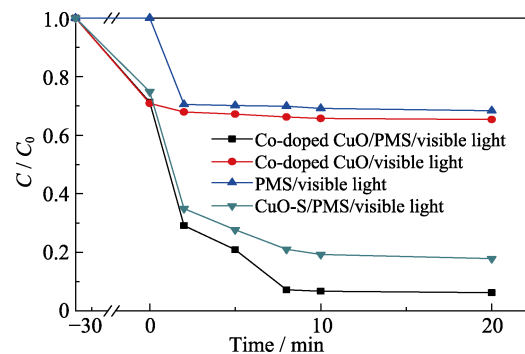


图 3 光照条件下 Co-doped CuO 和 CuO-S 的催化性能对比  
Fig. 3 Comparison of the catalytic performance of Co-doped CuO and CuO-S under visible light illumination (PMS concentration=0.4 g/L; Initial RhB concentration=25 mg/L, catalyst dosage=0.4 g/L)

电化学性质进行表征。电化学阻抗谱如图 5(a)所示, 电化学阻抗谱中半圆半径越大, 表明其电子转移能力越弱<sup>[17]</sup>。Co-doped CuO 阻抗谱对应的半圆半径较

小, 意味着其电子转移能力更强。光电流曲线结果表明 Co-doped CuO 比 CuO-S 产生光生电子形成光电流的能力更强。莫特肖特基测试结果(如图 5(b)

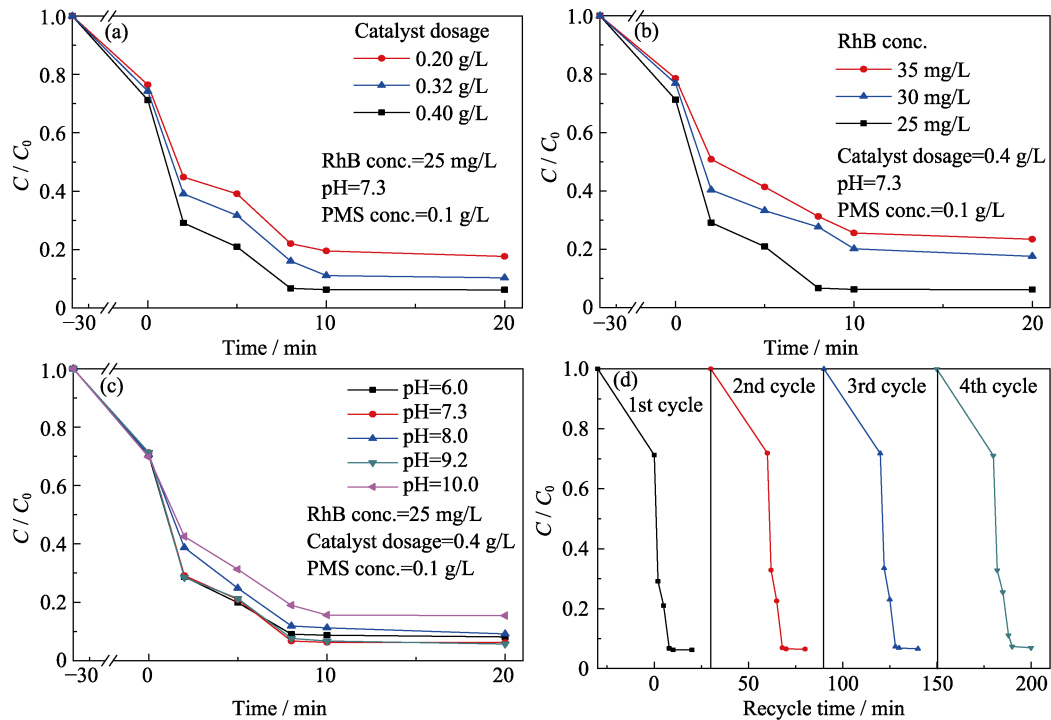


图 4 催化剂用量(a)、染料初始浓度(b)、pH(c)对 RhB 降解效率的影响, 循环实验结果(d)  
Fig. 4 Influences of catalyst dosage (a), initial dye concentration (b), solution pH (c) on catalytic performance, the recycling experiment results (d)

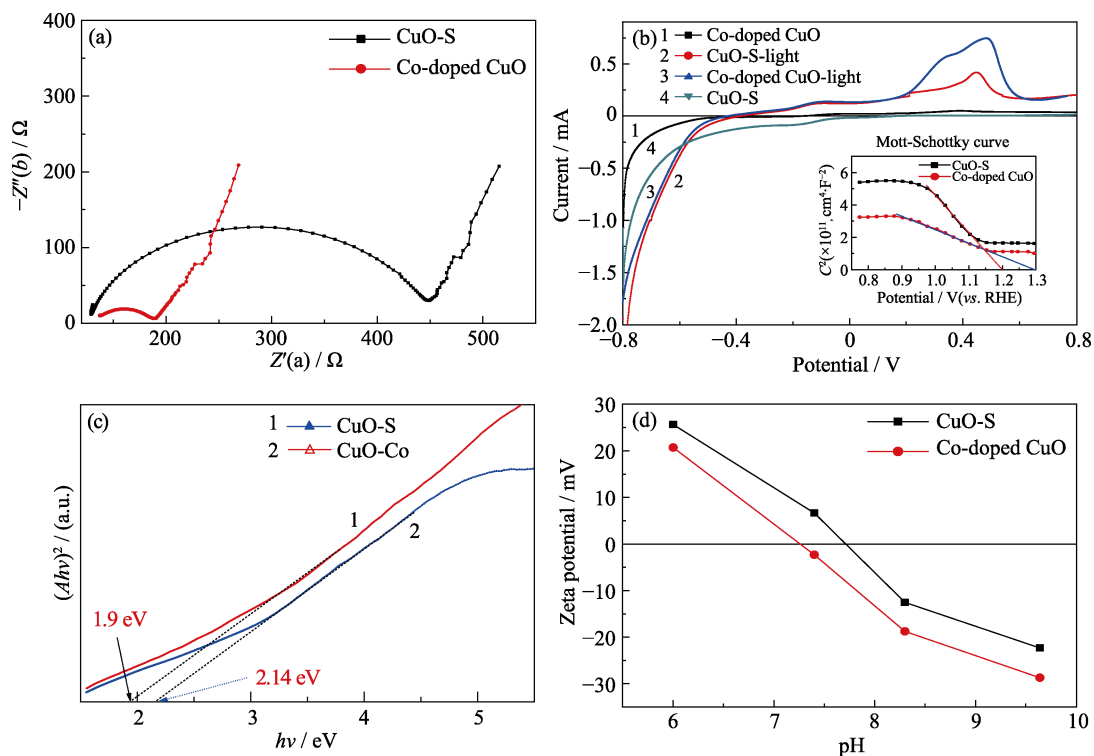


图 5 CuO-S 及 Co-doped CuO 的电化学阻抗谱(a), 光电流曲线(插图为莫特-肖特基曲线)(b), 漫反射图谱(c)以及 Zeta 电位曲线(d)  
Fig. 5 Electrochemical impedance spectra (a), photocurrent(inset showing Mott-Schottky curves) (b), Diffuse reflection spectra (c), Zeta potential curves (d) of CuO-S and Co-doped CuO

插图)所示, 线性部分曲线斜率可用于 M-S 公式(公式 1)计算载流子浓度, 其中  $e$  为电子电荷量,  $\epsilon_0$  为真空介电常数( $8.85 \times 10^{-12}$  F/m),  $\epsilon_r$  为相对介电常数(10.26)。计算得到 Co-doped CuO 载流子浓度为  $6.85 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , 高于 CuO-S 的  $5.41 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。

$$N_d = \left( \frac{2}{e\epsilon_r\epsilon_0} \right) \times [\text{slop}]^{-1} \quad (1)$$

莫特肖特基曲线线性部分与横轴的截距为平带电位, Co-doped CuO 平带电位为 1.3 eV, 高于 CuO-S 的 1.2 eV。平带电位越高, 能带弯曲越强, 可以强化电子向电解质溶液的转移, 进而减少光生电子-空穴复合所导致的催化活性损失。根据漫反射图谱计算出 CuO-S 和 Co-doped CuO 禁带宽度分别为 1.90 和 2.14 eV。结合莫特肖特基曲线所得平带电位大致近似等于 p 型半导体的价带电位<sup>[18]</sup>。根据价带和禁带宽度可以计算出 CuO-S 和 Co-doped CuO 的导带电位分别为 -0.70 和 -0.84 eV。Co-doped CuO 的导带位置较高, 表明其光生电子具有更高的还原能力, 进而提升其催化效率。Zeta 电位结果(图 5d)表明 pH 在 7.2~7.7 时, Co-doped CuO 表面呈负电性而 CuO-S 表面呈正电性, 因而 Co-doped CuO 对带正电荷的 RhB 具有更强的吸附能力, 这也有利于催化性能的提升。综上所述, Co-doped CuO 载流子浓度更高、电子转移速率更快且还原能力更强, 同时具有更强的染料吸附能力, 这些特性将强化污染物富集

并促进电子在催化剂和 PMS 之间的转移, 从而显著提升催化效率。

通过 XPS 测试了 Co-doped CuO 催化剂表面的元素和化学状态, 结果如图 6(a~c)所示。反应前后钴离子、空位氧和铜离子的含量都发生了变化, 表明它们都参与了催化反应。两组样品的 O1s 分峰结果如图 6(d)所示, Co-doped CuO 的  $O_{ca}$  含量达到 36.7%, 明显高于 CuO-S 的 27.49%, 而 Co-doped CuO 比 CuO-S 的  $Cu^+$  含量更高(图 6(e))。以上结果表明, Co-doped CuO 相较于 CuO-S 具有更高含量氧空位, 表面存在更多的活性位点, 从而有利于提升活化性能<sup>[19]</sup>。

为进一步确认 CuO 催化剂中氧空位的存在, 对催化剂材料进行电子顺磁共振光谱测试。EPR 因对包含未配对电子的顺磁性物质高度敏感而被广泛用于表征氧空位。两组材料的 EPR 谱图如图 7 所示, 两组样品在磁场强度为 3500~3530 G 范围内均有强 EPR 信号( $g=2.005$ ), 该值与文献中所报道的氧空位  $g$  值相近<sup>[20-21]</sup>。同时 Co-doped CuO 比 CuO-S 的信号强度更高, 这可能是由于钴离子掺杂诱导 CuO 产生更多晶格畸变及氧空位, 导致孤对电子增加, 从而增强了材料的电子顺磁共振。上述结果表明钴离子掺杂进一步提高了氧化铜中氧空位的含量。

为进一步探究 Co-doped CuO 活化 PMS 降解 RhB 反应机理, 本研究进行了自由基捕获实验。实验结果如图 8 所示: EDTA 和  $NaN_3$  加入后, 均使催

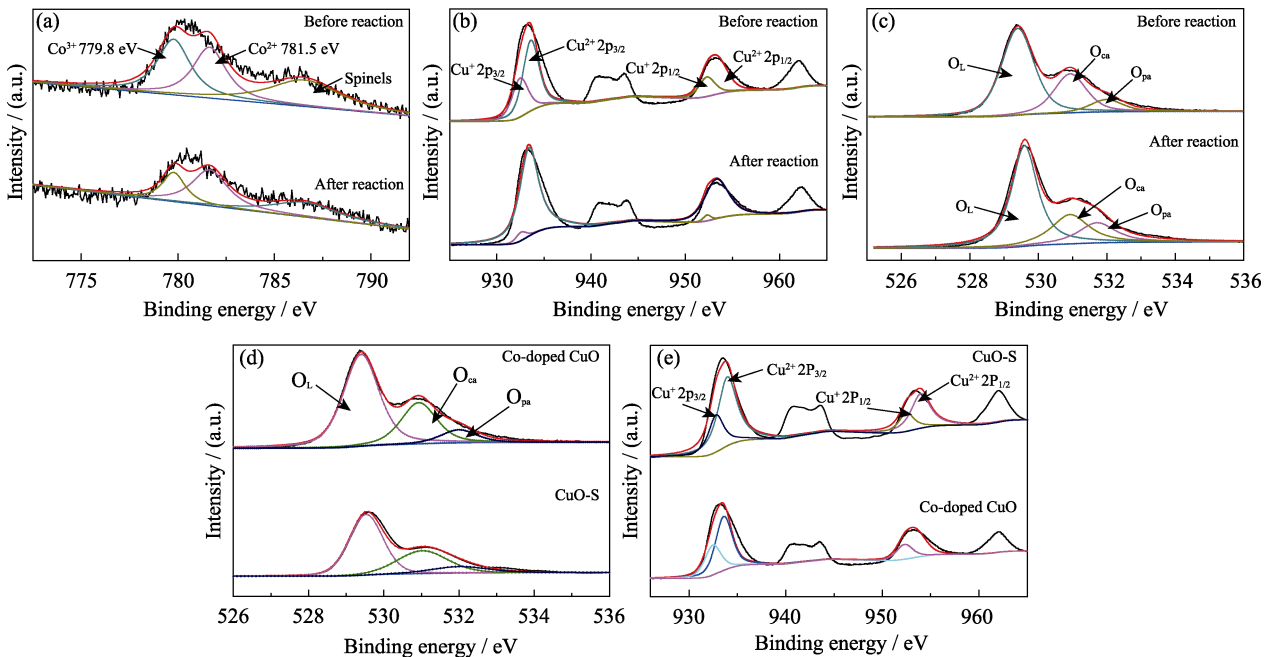


图 6 反应前后 Co-doped CuO 的 Co2p(a)、Cu2p(b)、O1s(c) XPS 谱图, Co-doped CuO 和 CuO-S 反应前的 O1s(d)、Cu2p(e) XPS 谱图

Fig. 6 Comparison of XPS spectra of Co-doped CuO before and after reaction (Co2p (a), Cu2p (b), O1s (c)) XPS spectra of catalysts Co-doped CuO and CuO-S before reaction(O1s (d), Cu2p (e))



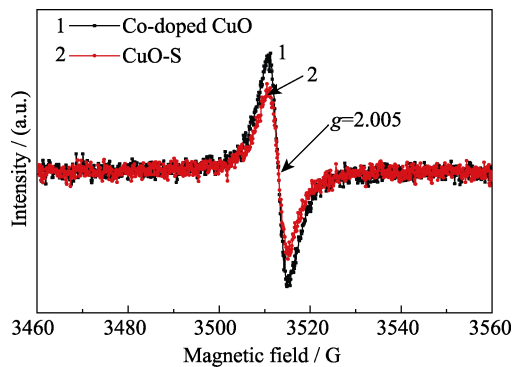


图 7 Co-doped CuO 和 CuO-S 的电磁顺磁共振谱图  
Fig. 7 EPR spectra of CuO-S and Co-doped CuO

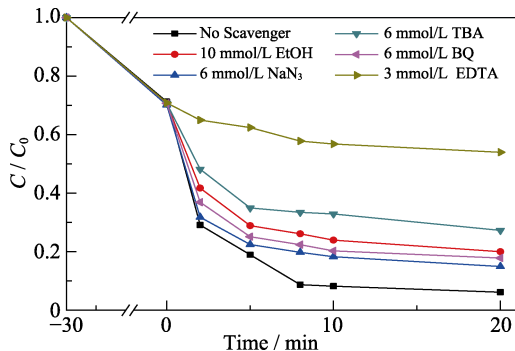


图 8 Co-doped CuO 的自由基捕获剂实验  
Fig. 8 Free radical capture experiments of Co-doped CuO

化效率大幅度降低; 加入 TBA 后降解率小幅下降而加入 EtOH 后降解率下降更为明显; 加入对苯醌后降解率出现小幅下降, 表明  $h^+_{VB}$ 、 $^1O_2$ 、 $\cdot O_2^-$ 、 $\cdot OH$ 、 $SO_4^{\cdot-}$  均参与了 RhB 降解过程, 其中  $h^+_{VB}$  为最主要的活性物种。

根据上述表征数据以及捕获剂实验结果, 初步推断出 Co-doped CuO 活化 PMS 降解 RhB 的反应机理和主要活性基团。图 9 为该反应体系的基本示意图, 反应过程涉及到的主要反应如方程式(2~8)所示。首先催化剂在光照条件下产生光生电子和  $h^+_{VB}$ , 吸附于氧空位的氧气大部分转变为  $^1O_2$ , 而小部分则与光生电子反应形成  $\cdot O_2^-$ 。钴离子掺杂能加速不同价态铜离子之间电子转移, 促进表面位点的原位再生, 从而加速  $SO_4^{\cdot-}$  的产生, 同时少量  $h^+_{VB}$  与水反应产生  $\cdot OH$ 。上述各种活性物种会与 RhB 反应并最终将其转化为  $H_2O$  和  $CO_2$ 。

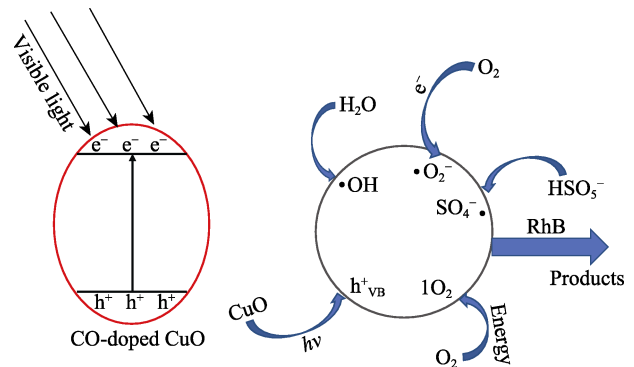
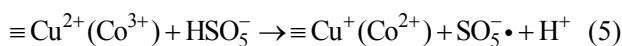
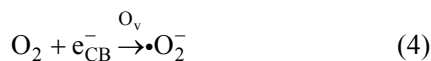
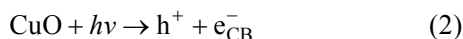
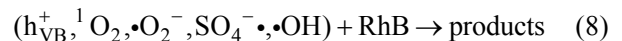
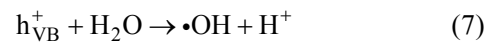
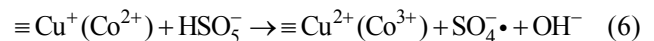


图 9 Co-doped CuO 活化 PMS 降解反应机理示意图  
Fig. 9 Proposed reaction mechanism for photo-assisted Co-doped CuO activated PMS degradation



### 3 结论

研究采用柠檬酸钠为结构导向剂, 利用快速沉淀法合成了长薄带状 Co-doped CuO 材料。研究发现, 该材料在可见光协同条件下, 能够高效活化 PMS 降解有机污染物, 20 min 内对 RhB 的降解效率达到 96%。该催化剂在 pH 6~10 范围内保持较高降解效率, 且循环使用 4 次性能无明显衰减。研究表明, 钴掺杂不仅增加了 CuO 表面的氧空位数目, 提高了平带电位促进电子-空穴分离, 且有助于染料在催化剂表面的吸附, 从而其催化性能得到显著提升。 $h^+_{VB}$  是反应过程的主要活性物种,  $\cdot OH$ 、 $^1O_2$ 、 $\cdot O_2^-$  及  $SO_4^{\cdot-}$  对降解反应也有一定贡献。

### 参考文献:

- [1] BABUPONNUSAMI A, MUTHUKUMAR K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, **2**: 557–572.
- [2] GHANBARI F, MORADI M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **310**: 41–62.
- [3] NIDHEESH P V, GANDHIMATHI R, RAMESH S T. Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, **20**: 2099–2132.
- [4] CHI F, SONG B, YANG B, et al. Activation of peroxymonosulfate by BiFeO<sub>3</sub> microspheres under visible light irradiation for decomposition of organic pollutants. *RSC Advances*, 2015, **5**: 67412–67417.
- [5] PHAM H H, YOU S J, WANG Y F, et al. Activation of potassium peroxymonosulfate for rhodamine B photocatalytic degradation

- over visible-light-driven conjugated polyvinyl chloride/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid structure. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2021, **19**: 100367–100376.
- [6] YAN J F, LI J, PENG J L, *et al.* Efficient degradation of sulfamethoxazole by the CuO@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (EPC) coupled PMS system: optimization, degradation pathways and toxicity evaluation. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **359**: 1097–1110.
- [7] WANG J L, WANG S Z. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **334**: 1502–1517.
- [8] PENG C, WEI P, LI X Y, *et al.* High efficiency photocatalytic hydrogen production over ternary Cu/TiO<sub>2</sub>@ Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> enabled by low-work-function 2D titanium carbide. *Nano Energy*, 2018, **53**: 97–107.
- [9] VILLANI M, ALABI A B, ZAPPETTINI A, *et al.* Facile synthesis of hierarchical CuO nanostructures with enhanced photocatalytic activity. *Crystal Research & Technology*, 2014, **49**: 594–598.
- [10] YANG Z Y, DAI D J, YAO Y Y, *et al.* Extremely enhanced generation of reactive oxygen species for oxidation of pollutants from peroxymonosulfate induced by a supported copper oxide catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **322**: 546–555.
- [11] SUN M Y, LEI Y, CHENG H, *et al.* Mg doped CuO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites activated by persulfate as highly active heterogeneous catalysts for the degradation of organic pollutants. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **825**: 154036–154044.
- [12] WANG S X, TIAN J Y, WANG Q, *et al.* Development of CuO coated ceramic hollow fiber membrane for peroxymonosulfate activation: a highly efficient singlet oxygen-dominated oxidation process for bisphenol a degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **256**: 117783–117793.
- [13] YANG Q J, CHOI H, DIONYSIOU D D, *et al.* Iron-cobalt mixed oxide nanocatalysts: heterogeneous peroxymonosulfate activation, cobalt leaching, and ferromagnetic properties for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **88**: 462–469.
- [14] KHAN A, LIAO Z W, LIU Y, *et al.* Synergistic degradation of phenols using peroxymonosulfate activated by CuO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub>. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **329**: 262–271.
- [15] DONG Q, QIAO N, LIU Y H. Spongelike porous CuO as an efficient peroxymonosulfate activator for degradation of Acid Orange 7. *Applied Surface Science*, 2020, **202**: 25–34.
- [16] LIU Y, GUO H G, ZHANG Y L, *et al.* Activation of peroxymonosulfate by BiVO<sub>4</sub> under visible light for degradation of Rhodamine B. *Chemical Physics Letters*, 2016, **653**: 101–107.
- [17] KUSHWAHA A, MOAKHAR R S, DALAPATI G K, *et al.* Morphologically tailored CuO photocathode using aqueous solution technique for enhanced visible light driven water splitting. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017, **337**: 54–61.
- [18] LEE P Y, CHANG S P, CHANG S J. Photoelectrochemical characterization of n-type and p-type thin-film nanocrystalline Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> photocathodes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, **3**: 297–303.
- [19] LUO X S, LIANG H, QU F S, *et al.* Free-standing hierarchical a-MnO<sub>2</sub>@CuO membrane for catalytic filtration degradation of organic pollutants. *Chemosphere*, 2018, **200**: 237–247.
- [20] JURISTIĆ A B, Choy W C H, ROY V A L. Photoluminescence and electron paramagnetic resonance of ZnO tetrapod structures. *Adv. Funct. Mater.*, 2004, **14**: 856–864.
- [21] MORAZONNI F, SCOTTI R, NOLA D P, *et al.* Electron paramagnetic resonance study of the interaction of the ZnO surface with air and air-reducing gas mixtures. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1992, **88**: 1691–1694.